Beitrag zur Kenntniss

des

Lobelins und Lupanins.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doktorwürde

von

Carl Siebert

aus

Cassel.

Marburg

Buchdruckerei Fr. Sömmering.

1891.

Seinem theueren Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0206

A. Lobelin.

Obwohl Lobelia inflata seit geraumer Zeit zu den in Deutschland und auch in anderen Staaten, besonders in Amerika, gebräuchlicheren Medicinalpflanzen gehört, ist doch die Kenntniss der chemisch und physiologisch wirksamen, in hohem Grade giftigen Bestandtheile derselben bisher sehr lückenhaft. Die Lobelia-Pflanze wächst wild in Nord-Amerika, wo sie sich als gemeines Unkraut an Hecken und Wegen findet. Es kommt daselbst sowohl das Kraut, als auch ein aus demselben bereitetes Extrakt vielfach zu arzneilicher Anwendung.

Die erste Untersuchung über Lobelia inflata liegt von *Reinsch*[1] vor, welcher aus dem Kraute eine gelbe, gummiartige, sauer reagirende Masse darstellte, und dieselbe mit dem Namen „Lobelin“ belegte. *Colhoun*[2] giebt dagegen an, dass Lobelin eine alkalisch reagirende, mit Säuren sich zu Salzen verbindende Substanz sei. Eingehendere Untersuchungen wurden dann von einer ganzen Reihe von Forschern vorgenommen, deren Resultate jedoch sehr von einander abweichen. So fand *Procter*[3] neben

[1] Jahresberichte d. Pharm. 5. 292.

[2] Jahrb. Pharm. 20. 545.

[3] Amer. Journ. Pharm. 1838. p. 38.

dem Alkaloid Lobelin ein flüchtiges Oel. *Bastic*[1] hält jedoch *Procters* Alkaloid für unrein und theilt mit, dass dasselbe in reinem Zustande krystallisirbare Salze liefere. Von *Mayer*[2] wurde das Lobelin als ein flüchtiges Alkaloid angesprochen und den sauerstofffreien Basen zur Seite gestellt. Ein unreines Lobelin wurde später von *Enders*[3] mit dem neuen Namen „Lobelacrin" belegt; auch von *Lewis*[4] wird nicht viel Neues über Lobelin berichtet, nur giebt derselbe an, dass das Alkaloid in der Pflanze gebunden an eine organische Säure, „Lobelinsäure" genannt, vorkomme.

Ein weiteres, neben Lobelin vorkommendes Alkaloid erwähnt *H. v. Rosen*[5]. Ersteres soll dem Extrakt der Lobelia inflata, nach Gewinnung des Lobelins durch Ausschütteln mittelst Benzin, durch Chloroform entzogen werden und nach dem Verdunsten desselben krystallisirt zurückbleiben.

Durch eine eingehende Untersuchung wurde dann von *Lloyd*[6] im Kraut und im Samen der Lobelia inflata neben Lobelin, welches eine weisse Farbe besitzen und amorph sein soll, ein fester krystallisirbarer Körper „Inflatin" genannt, nachgewiesen. Von *Paschkis* und *Smita*[7] wurde schliesslich in der jüngsten Zeit, nachdem die nachstehenden Untersuchungen bereits zum Abschluss gelangt waren,

---

[1] Pharm. Journ. and Trans. 1851 p. 270.

[2] Proecedings of the Americ. Pharm. Association 1865 p. 211.

[3] Pharm. Central-Blatt Nr. 31. 1843.

[4] Pharm.-Journ. and Trans. 10. p. 56.

[5] Inaugural Dissert. Dorpat. 1886.

[6] Drugs and Medicines of North-Amerika 1886 Nr. 2, 3, 4.

[7] Monatshefte d. Chemie 1890. p. 131.

noch eine Notiz veröffentlicht, wonach Lobelin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Benzoesäure liefert.

Aus den kurzen Angaben der Mittheilungen ebenerwähnter Forscher ist zu ersehen, wie wenig positive Resultate die Arbeiten derselben geliefert haben, da bis jetzt weder eine Analyse des Alkaloids noch eine seiner Salze gemacht ist.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *E. Schmidt*, meines hochverehrten Lehrers, unternahm ich es, von Neuem die Untersuchungen über das sowohl im Kraut, als auch in dem Samen von Lobelia inflata vorkommende Alkaloid aufzunehmen, wobei ich hauptsächlich bemüht war, krystallisirbare Salze dieser Base zu erhalten.

Darstellung des Lobelins aus dem Kraute.

Das mir zur Darstellung des Lobelins dienende Material, Kraut sowohl, wie Samen von Lobelia inflata, erhielt ich aus der chemischen Fabrik von *E. Merck*-Darmstadt.

Im Folgenden will ich zunächt auf das im Kraute von Lobelia inflata vorkommende Alkaloid und dessen Salze zu sprechen kommen, um hieran die Untersuchungen über die auch in dem Samen enthaltene Base anzureihen.

Da schon in den Arbeiten früherer Forscher darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass Wärme und starke Alkalien zersetzend auf das Alkaloid einwirken, so versuchte ich dasselbe auf einem anderen als dem bis jetzt eingeschlagenen Weg darzustellen.

Von dem getrockneten und zerkleinerten Kraut zog ich zunächst eine kleine Quantität mehrmals mit möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aus und versetzte die filtrirten, tief braun gefärbten Auszüge mit einer zur vollständigen Fällung genügenden Menge Wismuthjodidjodkaliumlösung. Nach dem Absetzen des rothen, voluminösen Niederschlages wurde derselbe gesammelt, gut ausgewaschen und noch feucht in wenig Wasser suspendirt. In diese Flüssigkeit leitete ich Schwefelwasserstoff ein und dampfte hierauf die von dem Schwefelwismuth abfiltrirte Flüssigkeit bei mässiger Wärme auf ein kleines Volum ein.

Einen Theil dieser Lösung, in welcher sich das Alkaloid als jodwasserstoffsaures Salz befand, setzte ich direkt in den Exsiccator über Schwefelsäure, während ich den anderen Theil durch Behandeln mit Chlorsilber zuvor in das chlorwasserstoffsaure Salz verwandelte und diese Lösung dann ebenfalls über Schwefelsäure verdunsten liess. In beiden Fällen hatten sich nach Verlauf einiger Tage schöne oktaedrische Krystalle gebildet, welche sich jedoch nur als Jod- resp. Chlorkalium erwiesen, während das Alkaloid diese Salze als dunkle ölige Masse umgab.

Bei einem weiteren Versuch verrieb ich den feuchten Wismuthjodid-Jodkalium-Niederschlag mit etwas Natrium bicarbonat und zog diese Masse direkt zunächst mit Aether, sodann mit Chloroform aus. Es hinterblieb hierbei nach Verdunstung des Aethers eine kleine Menge eines gelben, öligen Liquidums, welches anscheinend das Alkaloid darstellte, jedoch krystallinische Salze ebenfalls nicht ergeben wollte.

An Chloroform wurde kein Alkaloid mehr abgegeben, wodurch ich mich zu der Behauptung berechtigt glaube, dass das nach den Untersuchungen von *H. v. Rosen* in dem Kraut von Lobelia inflata gefundene, feste, durch Chloroform zu entziehende, Alkaloid nicht exsistirt.

Diejenige Methode nun, welche mir zur Darstellung des Lobelins als die geeignetste erscheint, und bei welcher eine Zersetzung des Alkaloids am meisten ausgeschlossen ist, dürfte die folgende von mir mit einigem Erfolg ausgeführte sein.

Eine grössere Menge, ungefähr 5 Kilo, des zerkleinerten Krautes wurde mit möglichst wenig essigsäurehaltigem Wasser durchfeuchtet, und die dunkelbraune Flüssigkeit nach Verlauf von 48 Stunden abgepresst. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, und die nun vereinigten Auszüge mit Natrium bicarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Dies Extrakt wurde dann mit einer gleichen Quantität Aether durchschüttelt, und letzterer nach Gewinnung mittelst eines Hebers zu wiederholten Malen mit wenig schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt. Es ging hierbei das im Aether befindliche freie Alkaloid als schwefelsaures Salz in die wässerige Lösung, während in dem Aether die kleinen Mengen von Fett, Farbstoffen und anderen Verunreinigungen gelöst blieben.

Nach dem Abdestilliren des Aethers nahmen diese eine theilweise krystallinische Struktur an. Im weiteren Verlauf der Arbeit werde ich auf diese Rückstände nochmals zu sprechen kommen. Die schwefelsaure Alkaloidlösung wurde zur weiteren Reinigung wiederum mit Natrium bicarbonat al-

kalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, und diese Operation noch zweimal wiederholt. Den Aether liess ich nun freiwillig verdunsten und erhielt so ein schwach gelb gefärbtes, honigartiges Liquidum, welches wohl als reines Lobelin zu betrachten ist. Nach der vollständigen Erschöpfung des Extrakts mittelst Aether, schüttelte ich dasselbe nochmals mit Chloroform aus. Da von letzterem nichts mehr aufgenommen wurde, so finde ich meine Behauptung, dass ein zweites, durch Chloroform ausziehbares Alkaloid in dem Lobelia-Kraute nicht vorhanden ist, bestätigt. Das Lobelin ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Aether und Petrolaether, schwer löslich in Wasser. Es zeigt stark alkalische Reaktion.

In salzsäurehaltigem Wasser löste es sich leicht auf, und schied nach kurzer Zeit zarte, nadelförmige Krystalle aus. Aus seinen Salzlösungen lässt sich Lobelin durch Ammoniak und schwache Alkalien in weissen Flocken abscheiden, welche jedoch sehr schnell wieder die ursprünglich gelbe, durchsichtige Beschaffenheit annehmen. Beim Kochen mit Kalilauge tritt ein pyridinähnlicher Geruch auf. Mit Natronkalk erhitzt, erhielt ich ein stark pyridinartig riechendes gelbes, öliges Liquidum, welches in Wasser theilweise löslich war und diesem eine stark alkalische Reaktion verlieh. Diese alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine kleine Menge eines nicht weiter zu charakterisirenden harzigen Körpers zurück. Die salzsaure Flüssigkeit wurde etwas eingedampft und mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt.

Nach Verlauf einiger Tage hatten sich dem Anscheine nach zwei verschiedene Platinsalze ausgeschieden, von denen das eine hellgelbe, undurchsichtige und bei 220° schmelzende Warzen bildete, während das andere aus rothen, durchsichtigen Kryställchen bestand, welche, ohne zu schmelzen, eine lockere Kohle hinterliessen.

Auf 100° erhitzt, verlor das Lobelin ungefähr 20% an Gewicht, nahm eine braune Farbe an und verharzte vollständig. Die mit den allgemeinen Alkaloidreagentien angestellten Reaktionen wurden in salzsaurer Lösung 1: 100 ausgeführt:

Wismuthjodid-Jodkalium	=	starke Fällung
Quecksilberjodid-Jodkalium	=	starke „
Eisenchlorid	=	schwache „
Phosphormolybdansäure	=	starke „
Gerbsäure	=	keine „
Jodjodkalium	=	starke „
Phosphorwolframsäure	=	starke „
Pikrinsäure	=	schwache „
Platinchlorid	=	starke „
Goldchlorid	=	starke „
Quecksilberchlorid	=	schwache „
Bleiessig	=	keine „
Chromsaures-Kalium	=	schwache „
Bromwasser	=	keine „

Die speciellen Alkaloidreaktionen wurden jedesmal mit einer Spur des reinen Lobelins ausgeführt.

Conc. Schwefelsäure: gelb röthliche Färbung.

Froehde's Reagens: zuerst braune dann prachtvoll grüne Farbe, welche vom Rande aus beginnt.

Erdmann's Reagens: gelb röthliche Färbung.

Conc. Schwefelsäure u. Kaliumdichromat: keine Veränderung.

Vanadinschwefelsäure: sofort sehr schön violette Farbe, welche rasch braun wird.

Conc. Salpetersäure: keine Veränderung.

Von den Salzen des aus dem Kraut dargestellten Lobelins gelang es mir, ein chlorwasserstoffsaures Salz, sowie ein Platin- und Goldsalz krystallisirt zu erhalten. Beim Pulvern der Salze ist Vorsicht geboten, da das Alkaloid sowohl auf die Lunge, als auch auf die Nasenschleimhäute heftig reizend wirkt.

Chlorwasserstoffsaures Lobelin.

Wie schon erwähnt, erhielt ich das chlorwasserstoffsaure Salz, indem ich Lobelin in salzsäurehaltigem Wasser löste, wodurch sich nach kurzer Zeit schöne, nadelförmige Krystalle ausschieden. Merkwürdiger Weise konnte ich nur aus dem zuerst dargestellten, schnell verarbeiteten Lobelin dies krystallisirte Salz erhalten, während alle später dargestellten Lobelinmengen nur ein amorphes, über Schwefelsäure vollständig fest werdendes, äusserst hygroscopisches, gelbes Salz ergaben. Alle Bemühungen auch ferner ein krystallisirendes Salz zu erhalten, blieben erfolglos. So versuchte ich z. B., da das Salz in Aether unlöslich ist, dasselbe in der Weise darzustellen, dass ich eine kleine Menge der freien Base in vollständig wasserfreiem Aether löste und trocknes Salzsäuregas in diese Lösung einleitete. Es schieden sich hierdurch in der That weisse, krystallinische Massen ab, welche jedoch schon nach wenigen Minuten eine gelbe, ölige Beschaffenheit annahmen. Ferner machte ich den

Versuch, durch Ueberschichten einer alkoholischen salzsauren Lobelinlösung mit Aether Krystalle zu erhalten, jedoch auch dieser Versuch misslang.

Bei diesen Versuchen gewann es den Anschein, als ob kleine Verunreinigungen des Lobelins die Krystallisationsfähigkeit seiner Salze sehr beeinflussen, ja sogar ganz aufheben.

Ich musste mich deshalb mit dem zuerst erhaltenen krystallisirten Salz begnügen. Dieses Hydrochlorid war leicht löslich in Alkohol, aus dem es nach einmaligem Umkrystallisiren in schönen weissen Nadeln erhalten wurde. In Wasser war das Salz etwas schwerer löslich.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz schmolz bei 129°, nachdem es schon bei 115° eine dunklere Färbung angenommen hatte.

0,1396 gr verloren bei 100° getrocknet 0,066 gr gleich 4,72 % H_2O und ergaben bei der Verbrennung mittelst Bleichromat und vorgelegter reducirter Spirale

0,0802 H_2O = 7,46 % H.
und 0,3282 CO_2 = 67,37 % C.

Gefunden:

H_2O = 4,72 %
C = 67,37 %
H = 7,46 %.

Berechnet für: $C_{18}H_{23}NO_2HCl + H_2O$

H_2O = 5,30 %
C = 67,18 %
H = 7,46 %.

Lobelin-Platinchlorid.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes des Lobelins löste ich eine kleine Menge des krystallisirten salzsauren Salzes in wenig Alkohol auf und versetzte diese Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss. Nach kurzer Zeit hatten sich eine Menge feiner Nadeln abgeschieden. Da jedoch die noch vorhandenen Mengen des krystallisirten salzsauren Salzes sehr gering waren, so versuchte ich, aus dem amorphen Salz die Platin-Verbindung darzustellen.

Zu dem Zweck löste ich ungefähr 2 gr in der zehnfachen Menge Alkohol auf und setzte einige Tropfen Salzsäure, sodann Platinchloridlösung im Ueberschuss zu. Nach Verlauf von mehreren Tagen hatten sich eine grosse Menge kleiner warzenförmiger, harter Kryställchen ausgeschieden, an denen jedoch eine deutliche Krystallform nicht zu erkennen war. Versuche, dieselben umzukrystallisiren, misslangen.

Der Schmelzpunkt des feinzerriebenen bei 100° getrockneten Salzes lag bei 139°.

Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet gab die Verbindung nur einen Theil ihres Wassergehaltes ab.

I. 0,3056 gr bei 100° getrocknet verloren 0,0148 gr = 4,84 % H_2O.

II. 0,1912 gr ebenfalls bei 100° getrocknet verloren 0,0090 = 4,70 % H_2O

III. 0,1912 gr lieferten nach dem Trocknen bei 100° bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,2942 gr CO_2 = 44,03 % C.
und 0,0855 gr H_2O = 5,21 % H.
und hinterliessen 0,0358 gr Pt = 19,64 % Pt.

IV. 0,2420 gr in gleicher Weise bei 100° getrocknet ergaben bei der Verbrennung:

0,3692 gr CO_2 = 43,74 % C.
und 0,1096 gr H_2O = 5,29 % H.
und hinterliessen 0,0458 gr Pt = 19,89 % Pt.

V. 0,1748 gr bei 100° getrocknet lieferten:

0,2700 gr CO_2 = 44,09 % C.
und 0,0780 gr H_2O = 5,13 % H.
und hinterliessen 0,0332 gr Pt = 19,88 % Pt.

VI. 0,2660 gr mit chlorfreiem Natriumcarbonat gemischt und geglüht, dann mit Wasser ausgezogen und nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, lieferten 0,2096 gr AgCl = 21,50 % Cl.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
H_2O	4,84 %	4,70 %	—	—	—	—
C	—	—	44,03 %	43,74 %	44,09 %	—
H	—	—	5,21 %	5,29 %	5,13 %	—
Pt	—	—	19,64 %	19,89 %	19,88 %	—
Cl	—	—	—	—	—	21,50 %

Berechnet für: $(C_{18}H_{23}NO_2.HCl)\ PtCl_4 + 3H_4O$.

H_2O = 5,22 %
C = 44,10 %
H = 4,90 %
Pt = 19,85 %
Cl = 21,74 %
N = 2,85 %

Durch die so gefundenen Werthe glaube ich bewiesen zu haben, dass das Lobelin eine einsäurige Base ist, der die Formel $C_{18}H_{23}NO_2$ zukommt, dasselbe also somit nicht mehr den sauerstofffreien, flüchtigen Alkaloiden an die Seite zu stellen ist.

Lobelin-Goldchlorid.

In gleicher Weise wie das Platinsalz wurde auch das Golddoppelsalz des Lobelins erhalten. Auch hier lieferte der mit einer kleinen Menge des krystallisirten salzsauren Salzes ausgeführte Versuch schöne nadelförmige Krystalle, während das aus dem amorphen salzsauren Salz dargestellte Goldsalz nur kleine undeutlich ausgebildete Kryställchen ergab. Leider waren die erhaltenen Mengen zu gering, um davon eine Analyse ausführen zu können.

Darstellung des Lobelins aus dem Samen.

Bei der Gewinnung des Lobelins aus dem Samen von Lobelia inflata wandte ich die schon bei dem Kraut erwähnten Darstellungsmethoden an, ohne jedoch zu dem erwünschten Ziele zu gelangen.

Da schon von *Procter* nachgewiesen wurde, dass aus dem Kraute durch Destillation mit Wasserdämpfen ein flüchtiges Alkaloid nicht zu erhalten war, so stellte ich diesen Versuch auch mit dem Samen an.

Zu dem Zwecke mischte ich 100 gr fein gepulverten Samen mit pulverförmigem Aetzkalk, setzte Wasser bis zur breiartigen Beschaffenheit zu und leitete durch die im Wasserbade erwärmte Masse zwei Stunden lang Wasserdämpfe hindurch. Das Destillat, welches einen unangenehmen Geruch und stark alkalische Reaktion zeigte, wurde mit Salzsäure angesäuert und auf ein kleines Volum verdampft. Der Rückstand mit Platinchloridlösung versetzt, und über Schwefelsäure gestellt, zeigte nach

einigen Tagen eine Menge schön ausgebildeter Krystalle. Bei der Analyse ergaben dieselben sich jedoch als Ammonium-Platinchlorid, denn es hinterliessen

0,1134 gr nach dem Glühen 0,0500 gr Pt
= 44,09 %.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 44,09	43,85.

Auch konnte durch die allgemeinen Alkaloidreactionen in dem Destillat ein flüchtiges Alkaloid nicht nachgewiesen werden.

Nachdem somit auch in dem Samen die Abwesenheit einer flüchtigen Base constatirt war, wandte ich die schon bei der Darstellung des Lobelins aus dem Kraute als geeignet erfundene Methode an.

Zwei Kilo des fein gepulverten Samens wurden mit wenig essigsäurehaltigem Wasser mehrere Male ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit Natrium bicarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterem wurde durch Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Wasser das Alkaloid entzogen, die sauere Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Natrium bicarbonat bis zur alkalischen Reaction mit Aether ausgeschüttelt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Der ausgeschüttelte Aether wurde dann abdestillirt, wobei ein geringer, gelber, theilweise fest werdender Rückstand, ebenso wie bei der Gewinnung des Lobelins aus dem Kraute, verblieb, auf den ich später zurückkommen werde.

Das nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers erhaltene Alkaloid ergab jedoch weder ein krystallisirendes salzsaures, noch irgend ein anderes gut charakterisirtes einfaches Salz, dagegen konnte ich

aus dem amorphen, gelben, über Schwefelsäure vollständig fest werdenden salzsauren Salz ein in langen, wohl ausgebildeten Nadeln krystallisirendes Platin- sowie Goldsalz erhalten. Mit den verschiedenen Alkaloidreagentien ergab das reine Lobelin dieselben Reaktionen wie das aus dem Kraute dargestellte; besonders bemerkenswerth sind die beim Betupfen mit *Froehde's* Reagens und mit Vanadinschwefelsäure eintretenden charakteristischen Farbenveränderungen. Während mit ersterem Reagens eine zunächst braune, dann prachtvoll grüne, haltbare Färbung auftrat, wurde mit Vanadinschwefelsäure eine vorübergehend violette, dann bräunliche Färbung hervorgerufen.

Lobelin-Platinchlorid.

Das Lobelin-Platinchlorid stellte ich gleich dem aus dem Kraute erhaltenen Salz dar, indem ich das amorphe salzsaure Salz in der zehnfachen Menge Alkohol löste und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzte. Schon nach Verlauf eines Tages hatten sich lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln abgeschieden. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 171 bis 172°.

0,1926 gr bei 100° getrocknet verloren 0,0130 gr = 6,75 % H_2O und lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale

0,2904 CO_2 = 44,12 % C

und 0,0844 H_2O = 5,22 % H

und hinterliessen nach dem Glühen 0,0360 gr Pt. = 20,04 % Pt.

Gefunden:

H_2O = 6,75 %
C = 44,12 %
H = 5,22 %
Pt = 20,04 %.

Berechnet für: $(C_{18} H_{23} NO_2 . HCl)_2 PtCl_4 + 4H_2O$.

H_2O = 6,84 %
C = 44,10 %
H = 4,90 %
Pt = 19,85 %.

Es stimmen die hier gefundenen Werthe bis auf den Schmelzpunkt und den Wassergehalt mit dem aus dem Kraute dargestellten Platinsalz überein. Da jedoch die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, so lasse ich die Frage, ob das im Kraute vorkommende Alkaloid mit dem im Samen vorhandenen identisch ist, noch offen.

Lobelin-Goldchlorid.

Von dem Golddoppelsalz des aus dem Samen dargestellten Lobelins kann ich nur berichten, dass dasselbe sich auf die gleiche Weise erhalten lässt, wie das eben erwähnte Platinsalz, und feine, gelbe Nadeln bildet.

Zu einer Analyse reichte die gewonnene kleine Menge leider nicht aus, jedoch behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Phytosterin.

Wie oben erwähnt, blieb bei der Darstellung des Lobelins sowohl aus Kraut als auch aus Samen nach

dem Ausschütteln des Aethers mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dem Abdestilliren desselben ein theilweise krystallinischer Rückstand.

Auch von *Lloyd*[1] wurde ein solcher fester Körper beobachtet. *Lloyd* verdunstete die ätherische Lösung, welche er durch Ausschütteln des mit Ammoniak alkalisch gemachten essigsauren Extrakts sowohl aus Kraut als aus dem Samen erhalten hatte, bei Gegenwart von angesäuertem Wasser und zog den verbleibenden Rückstand wieder mit ammoniakalisch gemachtem Aether aus. Es enthielt alsdann dieser Aether noch Oel, Farbstoffe und einen krystallisirenden Körper, der von *Lloyd* mit dem Namen „Inflatin" belegt wurde und nach seinen Angaben löslich in Aether, Chloroform und Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser und Glycerin war.

Dieser Körper wurde von *Lloyd* für ein Stearopten oder ein vegetabilisches Wachs gehalten.

Ich versuchte nun den von mir erhaltenen festen Körper auf verschiedene Weise rein zu erhalten, was mir jedoch nicht vollständig gelingen wollte. Daher musste ich mich mit einigen Reaktionen begnügen, welche jedoch den Körper unzweifelhaft als Phytosterin erkennen lassen.

Wurde eine kleine Menge des Körpers in Chloroform gelöst und mit conc. Schwefelsäure vermischt, so färbte sich das Chloroform intensiv dunkelroth, während die darunter sich befindliche Schwefelsäure eine stark grüne Fluorescenz zeigte. Ferner gab die Lösung des Körpers in Essigsäureanhydrid auf

[1] Drugs and Medicines of North-Amerika 1886 Nr. 2, 3, 4.

Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure eine rothe, im auffallenden Lichte blaue Färbung.

Da schliesslich die Lösungsmittel die gleichen waren, wie die auch von *Lloyd* angegebenen, so halte ich den von *Lloyd* mit dem Namen Inflatin bezeichneten Körper für identisch mit dem von mir nachgewiesenen Phytosterin.

Cholin und Betaïn.

Da es in neuerer Zeit gelungen ist, in mehreren Pflanzenextrakten Cholin und Betaïn nachzuweisen, so schien es von Interesse auch das Extrakt von Lobelia inflata auf das Vorhandensein dieser beiden Basen zu untersuchen.

Nachdem, wie oben beschrieben, die aus dem Kraute bereiteten Auszüge vollständig mit Aether erschöpft waren, machte ich dieselben wiederum mit Salzsäure sauer und dampfte bis zur Extraktdicke ein. Alsdann zog ich das Extrakt mit heissem Alkohol aus, filtrirte und versetzte das Filtrat mit einer genügenden Menge alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Es entstand hierdurch ein Niederschlag, den ich nach mehrtägigem Absetzen sammelte und nach dem Auswaschen mit Alkohol in salzsäurehaltigem Wasser löste.

In dieser Lösung wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft und mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Es konnten jedoch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht die für das Cholin-Platinchlorid charakteristischen Täfel-

chen erhalten werden, sondern es blieben nur bräunlich-harzige Massen zurück.

Zur Prüfung auf Betaïn leitete ich in das nach der Ausfällung mit Quecksilberchlorid erhaltene Filtrat Schwefelwasserstoff ein und dampfte die nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers erhaltene Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein. Da hierin Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag hervorrief, so ist auch die Abwesenheit von Betaïn constatirt.

B. Lupanin.

Das in den Samen der blauen Lupine, Lupinus angustifolius, vorkommende Alkaloid wurde in eingehender Weise zuerst von *Hagen*[1] untersucht, und hierbei die Behauptung *Eichhorns*[2], dass in denselben ein in Aether unlöslicher Bitterstoff vorhanden sei, widerlegt. *Hagen* gab dem neuen Alkaloid den Namen „Lupanin", und wies nach, dass dasselbe nicht mit den in den Samen der gelben Lupine, Lupinus lutens, vorkommenden Alkaloiden identisch sei. *Hagen* gab dem Lupanin die Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ und sprach dasselbe als eine tertiäre Base an.

Da obige Formel jedoch mit dem Gesetze der paaren Atomzahlen nicht im Einklang steht, so musste dieselbe, die Richtigkeit dieses Ausdrucks vorausgesetzt, zu verdoppeln und mithin als $C_{30}H_{50}N_4O_2$ zu schreiben sein. Da jedoch auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dem Lupanin die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$, oder vielleicht eine andere Formel zukommt, habe ich mich von Neuem mit der Darstellung und Untersuchung dieser Base beschäftigt.

[1] Inaugural-Dissert. Halle a. d. S. 1885.

[2] Nobbe's Versuchsstationen 1867. S. 272.

Ferner stellte ich mir die Aufgabe, zu untersuchen, ob und welche Spaltungsprodukte das Lupanin liefere, um aus ihnen einen Schluss auf die Constitution der Base selbst ziehen zu können.

Eine erneute Untersuchung des Lupanins schien im Anschluss an die vorstehenden Versuche über das Lobelin umsomehr von Interesse zu sein, als beide Basen nach den bisher in der Literatur vorliegenden Angaben eine gewisse Aehnlichkeit zeigten, so dass zu vermuthen war, dass gewisse Beziehungen zwischen beiden Alkaloiden obwalteten. Die bezüglichen Versuche haben jedoch gelehrt, dass von einer Identität von Lobelin und Lupanin nicht die Rede sein kann, sowie dass in beiden Basen wohl kaum directe Beziehungen vorhanden sind.

Auch diese Arbeit wurde von mir auf Veranlassung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. *E. Schmidt* ausgeführt.

Darstellung des Lupanins.

Den zur Darstellung des Lupanins erforderlichen Lupinensamen bezog ich aus der Samenhandlung von *Ziehmann* in Quedlinburg, und überzeugte mich durch ein aus dem botanischen Institut zu Marburg bezogenes Vergleichsobjekt von der Identität desselben mit dem von Lupinus angustifolius. Zur Verarbeitung kamen 35 Kilo. Diese wurden nach dem von *Hagen* angegebenen Verfahren zunächst grob gemahlen und in sechs grossen Dekantirtöpfen nacheinander achtmal mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, und zwar in der Weise, dass ich die

nach dem ersten Tage von dem Samen abgezogene Flüssigkeit auf den zweiten Topf, von diesem am dritten Tage auf den dritten Topf, und so fort bis zum sechsten goss.

Der so mit salzsaurem Alkaloid angereicherte Alkohol wurde filtrirt und der Destillation unterworfen. Mit dem auf diese Weise wiedergewonnenen Alkohol wurden nach Zusatz von etwas Salzsäure die Töpfe von Neuem beschickt, und so der Samen achtmal mit frischem Alkohol ausgezogen. Es blieb in dem Destillationsgefäss eine braune Flüssigkeit zurück, welche bis zur Extraktdicke eingedampft wurde. Nach dem Erkalten wurde das auf dem Extrakte schwimmende Oel abgehoben, ersteres mit sehr konzentrirter Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis von diesem nichts mehr aufgenommen wurde. Dem Aether, welcher eine stark gelbe Farbe besass, wurde das Alkaloid durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen, und die vereinigten salzsauren Auszüge eingedampft. Nachdem diese wiederum mit conc. Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt waren, blieb nach der Destillation des letzteren das Lupanin als eine schwach gelb gefärbte, in grösserer Menge grünlich fluorescirende, honigartige Masse zurück.

Hagen giebt an, dass bei der Darstellung des Lupanins sowohl auf Zusatz von Kalilauge zu dem Extrakt oder einer reinen Alkaloidsalzlösung, als auch beim Abdestilliren des Aethers ein Geruch nach Trimethylamin auftrete, und dass ich bei der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glas-

stabes Nebel bilden. Nach meinen Untersuchungen wird allerdings beim Versetzen des sauren Extrakts mit Kalilauge eine mit Salzsäure nebelbildende und rothes Lakmuspapier bläuende Base frei, welche jedoch nicht im entferntesten nach Trimethylamin, sondern nur nach Ammoniak riecht, und welche weniger ein Zersetzungsprodukt des Lupanins, als vielmehr von Ammoniaksalzen oder von anderen in dem Extrakt vorhandenen ammoniakhaltigen Substanzen ist, da bei dem Zusatz von Kalilauge zu der conc. Lösung eines reinen Lupaninsalzes überhaupt keine flüchtige Base nachzuweisen ist. Die Ausbeute an Lupanin aus den in Arbeit genommenen 35 Kilo betrug 115 gr, so dass der Gehalt der Samen an Alkaloid ungefähr 0,33 % beträgt. Von *Hagen* wurden nur 0,19—0,22 % gefunden.

Obschon *Hagen* angiebt, dass das Lupanin nur einen Syrup von honigartiger Consistenz und hellgelber Farbe mit grüner Fluorescenz darstellte, war doch die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass ein vollkommen reines Alkaloid in krystallisirter Form zu erhalten sei, besonders, da ein von *E. Merck*, Darmstadt, erhaltenes Lupanin krystallinische Ausscheidungen zeigte. Ich stellte daher Lupanin aus dem gut krystallisirten, vollkommen rein weissen, bromwasserstoffsauren Salz dar, indem ich die Lösung desselben mit Kalilauge im Ueberschuss versetzte und die freie Base mit Aether ausschüttelte. Nach freiwilliger Verdunstung desselben stellte das Lupanin ein wasserhelles, zähflüssiges, geruchloses Liquidum dar, welches nach einiger Zeit eine gelbliche Färbung annahm. Von einer Krystallisation war jedoch auch hier, selbst nach langer Auf-

bewahrung über Chlorcalcium, nichts zu bemerken. Der in dem *Merck'schen* Präparat vorhandene krystallinische Bodensatz, welcher aus feinen weissen Nädelchen bestand, war in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer löslich und zeigte neutrale Reaktion. Die Menge dieses Körpers war zu gering um durch nähere Untersuchungen einen Aufschluss über die Beschaffenheit dieser Verunreinigung geben zu können.

Hagen giebt ferner an, dass das Lupanin mit viel kaltem Wasser eine getrübte Lösung bilde, aus der sich beim Erwärmen die Base wieder ausscheide; auch soll nach seinen Angaben das Lupanin in Alkohol ziemlich schwer löslich sein. Die von mir mit der reinen wasserhellen Base angestellten Versuche ergaben jedoch, dass sich dieselbe leicht und klar in kaltem Wasser löst und sich weder auf Zusatz von viel kaltem Wasser trübt, noch beim Erwärmen sich wieder ausscheidet. Auch war das reine Lupanin in kaltem Alkohol leicht löslich.

Eine Lösung des salzsauren Lupanins 1:100 bewirkte mit fast allen gewöhnlichen Alkaloidreagentien Fällungen. *Froehde's* Reagens, Vanadinschwefelsäure, *Erdmann's* Reagens, conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure, riefen merkwürdiger Weise keine Farbenerscheinungen hervor.

Zur Feststellung der dem Lupanin zuzuertheilenden empirischen Formel stellte ich zunächst einige Salze desselben dar, wobei ich zu einem anderen, als dem von *Hagen* angegebenen Ausdruck gelangte.

Chlorwasserstoffsaures Lupanin.

$C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O.$

Bei Gewinnung des chlorwasserstoffsauren Lupanins verfolgte ich zunächst den schon von *Hagen* eingeschlagenen Weg, indem ich das Alkaloid in Wasser löste, mit Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzte und die Lösung auf ein kleines Volum eindampfte. Dieser über Schwefelsäure in den Exsiccator gestellte Rückstand war nach einigen Tagen fast vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden zur weiteren Reinigung abgesaugt, in wenig Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Da ich das Salz jedoch auf diese Weise selbst nach oftmaligem Umkrystallisiren nicht rein und in ausgebildeten Krystallen erhalten konnte, so versuchte ich, dasselbe auf andere Weise darzustellen. Zu dem Zweck löste ich einige Gramm des Alkaloids in wenig Alkohol, neutralisirte mit starker Salzsäure und überschichtete diese Lösung mit Aether. Nach einigen Tagen hatten sich an den Wandungen des Gefässes lange nadelförmige Krystalle gebildet, welche, da sie eine vollkommen weisse Farbe besassen, sofort zur Analyse verwandt werden konnten. Dieselben waren sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether.

Den Schmelzpunkt dieses Salzes fand ich nach dem Trocknen bei 90° in Uebereinstimmung mit *Hagen* bei 127°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1890 gr verloren bei 90° getrocknet 0,0210 gr
$= 11{,}11\,\%\ H_2O$

und ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale

0,1362 gr H_2O = 9,00 % H

und 0,3868 gr CO_2 = 62,84 % C.

II. 0,2218 gr bei 90° getrocknet lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat:

0,1106 gr AgCl = 12,30 % Cl.

Gefunden:

	I	II
H_2O	11,11 %	—
H	9,00 %	—
C	62,84 %	—
Cl	—	12,30 %

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$

H_2O = 11,23 %

H = 8,78 %

C = 63,26 %

Cl = 12,47 %

Jodwasserstoffsaures Lupanin.

$C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O.$

Unter den Lupaninsalzen zeichnet sich das jodwasserstoffsaure besonders durch Krystallisationsfähigkeit aus.

Dasselbe wurde nach der von *Hagen* angegebenen Vorschrift erhalten, indem ich einige Gramm Lupanin in wenig Wasser löste und mit möglichst farbloser Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte.

Der gelbliche Niederschlag wurde nach dem Absaugen der dunklen Flüssigkeit in der zehnfachen

Menge Wasser unter Erwärmen gelöst. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen, gut ausgebildeten, gelb gefärbten Krystalle suchte ich durch öfteres Umkrystallisiren weiss zu erhalten, was mir jedoch nicht vollkommen gelingen wollte.

Das bei 100° getrocknete Lupaninhydrojodid schmilzt bei 184—185°.

Der Krystallwassergehalt dieses Salzes wurde stets zu niedrig gefunden, was wohl daraus zu erklären ist, dass dasselbe an der Luft sehr rasch oberflächlich verwittert. Jedenfalls hat *Hagen* einen zu geringen Krystallwassergehalt gefunden.

Derselbe giebt 7,71 % H_2O an, passend für ein Salz mit $1^3/_4$ Mol. H_2O, während der von mir gefundene Werth vielmehr einem Salz mit 2 Mol. H_2O entspricht.

I. 0,3230 gr bei 100° getrocknet verloren 0,0272 gr = 8,42 % H_2O.

II. 0,3240 gr bei 100° getrocknet verloren 0,0272 gr = 8,39 % H_2O.

III. 0,2550 gr ergaben nach dem Trocknen bei der Verbrennung mit Bleichromat und reduzirter Kupferspirale

0,4462 gr CO_2 = 47,72 % C.
und 0,1544 gr H_2O = 6,72 % H.

IV. 0,2974 gr ebenfalls bei 100° getrocknet lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat
0,1852 gr AgJ. = 33,62 % J.

V. 0,3326 gr gaben bei 100° getrocknet bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas* bei 17° C. und 736 Barometerstand 22,8 cc N = 7,75 % N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	8,42 %	8,39 %	—	—	—
C	—	—	47,72 %	—	—
H	—	—	6,72 %	—	—
I	—	—	—	33,62 %	—
N	—	—	—	—	7,75 %.

Berechnet für:

$C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O$

H_2O	=	8,73 %
C	=	47,87 %
H	=	6,64 %
J	=	33,77 %
N	=	7,44 %.

Bromwasserstoffsaures Lupanin.

$C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2H_2O$.

Das bromwasserstoffsaure Lupanin, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, nach meinen Untersuchungen aber des geeignetste Material zur Reingewinnung des Lupanins ist, habe ich in der Weise erhalten, dass ich einige Gramm der Base in wenig Wasser löste und mit starker Bromwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzte. Nach einigen Tagen war die über Schwefelsäure in den Exsiccator gesetzte Lösung fast vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden von der anhaftenden Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen getrennt und noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt so das Salz in grossen, wohlausgebildeten, rein weissen Krystallen, welche

auch bei den weiteren Untersuchungen Verwendung fanden. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 111 °.

Da das Salz schon bei gelinder Wärme im Trockenschranke schmolz, über Schwefelsäure jedoch nichts an Gewicht verlor, so konnte der Krystallwassergehalt nur indirekt durch die Verbrennung ermittelt werden.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2510 gr ergaben bei der Verbrennung
0,4530 gr CO_2 = 49,22 % C
und 0,1804 gr H_2O = 7,98 % H.

II. 0,2150 gr gaben bei direkter Fällung mit Silbernitrat
0,1114 gr AgBr = 21,76 % Br.

III. 0,2876 in gleicher Weise gefällt, ergaben
0,1484 gr AgBr = 21,97 % Br.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	49,22	—	—
H	7,98	—	—
Br	—	21,76	21,97.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2H_2O$.
C = 49,31 %
H = 7,94 %
Br = 21,91 %.

Lupanin-Platinchlorid.

$C_{15}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$.

Nach den Angaben von *Hagen* wurde das Chloroplatinat des Lupanins von mir in der Weise er-

halten, dass ich reines chlorwasserstoffsaures Lupanin in wenig Wasser löste, diese Lösung mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzte und diese Flüssigkeit in den Exsiccator über Schwefelsäure stellte. Nach einigen Tagen hatten sich rothe, warzenförmige Krystalle abgeschieden, welche auch nach nochmaligem Umkrystallisiren in anderer Form nicht zu gewinnen waren.

Betreffs dieses Salzes theilt *Hagen* mit, dass es „rothe Warzen mit strahliger Struktur oder hellgelbe, orangegelbe, dunkelrothe Krusten" bilde. Von mir konnten die zuletzt beschriebenen Krusten nicht erhalten werden.

Auch hier giebt *Hagen* einen zu niedrigen Krystallwassergehalt an. Derselbe fand bei 105° getrocknet 8,71 % entsprechend $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, während von mir ein höherer Wassergehalt gefunden wurde, welcher einem Salz mit 4 Mol. H_2O zukommt.

Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes lag bei 230—231°. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2362 gr bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet verloren

0,0288 gr H_2O = 10,06 % H_2O

und hinterliessen bei Glühen

0,0764 gr Pt = 29,67 % Pt.

II. 0,2430 gr bei 100° in gleicher Weise getrocknet verloren

0,0241 gr H_2O = 9,91 % H_2O.

Auch die folgenden Bestimmungen wurden mit dem bei 100° getrockneten Salz ausgeführt:

III. 0,2440 gr ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale

0,0972 gr H_2O = 4,42 % H
und 0,2420 gr CO_2 = 27,04 % C.

IV. 0,2378 gr in gleicher Weise verbrannt, lieferten

0,0938 gr H_2O = 4,38 % H
und 0,2394 gr CO_2 = 27,45 % C.

V. 0.1870 gr gaben nach dem Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff

0,2388 gr AgCl = 31,58 % Cl.

VI. 0,3476 lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas* bei 17° C und 734 Barometerstand 13,8 cc N = 4,47 % N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H_2O	10,06	9,91	—	—	—	—
Pt	29,67	—	—	—	—	—
H	—	—	4,42	4,38	—	—
C	—	—	27,04	27,45	—	—
Cl	—	—	—	—	31,58	—
N	—	—	—	—	—	4,47.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$.

H_2O	=	9,86 %
Pt	=	29,58 %
H	=	3,96 %
C	=	27,37 %
Cl	=	32,39 %
N	=	4,25 %

Aus obigen Daten geht hervor, dass das Lupanin als eine 2 säurige Base anzusprechen ist. *Hagen* glaubt das Platindoppelsalz des Lupanins als ein saures bezeichnen zu sollen.

Lupanin-Goldchlorid.

$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz des Lupanins versuchte ich zunächst nach der von *Hagen* angeführten Darstellungsmethode zu gewinnen, indem ich reines Lupanin mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und Goldchloridlösung versetzte und den gelben Niederschlag nach dem Auswaschen in heissem Wasser löste. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Nadeln ab. Da sich jedoch hierbei, wie auch erwähnter Forscher angiebt, stets metallisches Gold mit ausscheidet, wodurch zugleich der von *Hagen* gefundene zu hohe Goldgehalt dieses Salzes zu erklären ist, so suchte ich dasselbe auf anderem Wege zu gewinnen.

In reiner Form konnte ich das Lupanin-Goldchlorid aus dem krystallisirten chlorwasserstoffsauren Salze darstellen, indem ich dieses nach der Auflösung in Wasser mit Goldchlorid versetzte und den erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen in heissem Wasser löste. Es schieden sich beim Erkalten gelbe Nadeln ab, ohne dass eine Ausscheidung metallischen Goldes stattfand.

Am einfachsten jedoch konnte das Goldsalz durch Auflösen der reinen Base in salzsäurehaltigem Alkohol und Versetzen mit überschüssiger Goldchloridlösung erhalten werden. Beim Verdunsten des Alkohols schieden sich lange, prismatische Krystalle ab. Dieselben sind in Wasser und Alkohol besonders bei Erwärmen löslich; bei 100° getrocknet verloren sie kein Krystallwasser. Der

Schmelzpunkt des lufttrocknen Salzes liegt bei 198 bis 199°.

Die Analyse des Goldsalzes ergab folgende Daten:

I. 0,2124 gr hinterliessen beim Glühen
0,0708 gr Au = 33,33 % Au.

II. 0,2340 gr ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und reducirter Kupferspirale
0,2622 gr CO_2 = 30,67 % C
und 0,0954 gr H_2O = 4,52 % H.

III. 0,2554 gr lieferten in gleicher Weise verbrannt
0,2880 gr CO_2 = 30,72 % C
und 0,1026 gr H_2O = 4,46 % H
und hinterliessen beim Glühen
0,0854 gr Au = 33,44 % Au.

Gefunden:

	I.	II.	III.
Au	33,33	—	33,44
C	—	30,67	30,72
H	—	4,52	4,46

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$.

Au = 33,41 %
C = 30,65 %
H = 4,25 %

Auf Grund der Analysen der im Vorstehenden beschriebenen Salze glaube ich, eine andere als die von *Hagen* aufgestellte Formel annehmen zu müssen, welche sich jedoch nur durch einen Mindergehalt von einem Atom H davon unterscheidet.

Es würde demnach dem Lupanin in Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ zukommen.

Lupanin-Methyljodid.

$C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$.

Nach den Angaben *Hagens* liefert das Lupanin mit Methyljodid ein gut krystallisirtes Additionsprodukt, aus dem sich weiter eine Ammoniumbase gewinnen lässt.

In Folge dieses Verhaltens sprach *Hagen* das Lupanin als eine tertiäre Base an.

Zur Bestätigung dieser Annahme stellte ich zunächst das Lupanin-Methyljodid dar, indem ich 5 gr Lupanin mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche drei Stunden lang im Wasserbade erhitzte. Nach dem Erkalten war fast die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Das überschüssige Jodmethyl wurde abdestillirt und das Salz durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser in grossen, wasserhellen Krystallen erhalten. Dieselben sind krystallwasserfrei. Der Schmelzpunkt der lufttrocknen Substanz lag bei 248—249°, nachdem schon bei 230° eine schwache Gelbfärbung eingetreten war. *Hagen* fand den Schmelzpunkt bei 215°. *Hagen* giebt ferner an, dass das Lupanin-Methyljodid in conc. Lösung durch starke Kalilauge unverändert abgeschieden wird, was auch ich bestätigen kann, da der Schmelzpunkt des durch Kalilauge gefällten und aus Wasser umkrystallisirten Salzes ebenfalls bei 248—249° lag. Selbst beim Kochen des Lupanin-Methyljodids mit starker Kalilauge erlitt dasselbe keine Zersetzung.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2142 gr lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Spirale

0,3870 gr CO_2 = 49,27 % C
und 0,1356 gr H_2O = 7,03 % H.

II. 0,2680 gr gaben bei direkter Fällung mit Silbernitrat

0,1604 AgJ = 32,31 % J.

Gefunden:

	I.	II.
C	49,27	—
H	7,03	—
J	—	32,31.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O, CH_3J$.

C 49,23 %
H 6,92 %
J 32,26 %

Aus dem Lupanin-Methyljodid stellte ich die Ammoniumbase in der Weise dar, dass ich zu einer Lösung von 2 gr des erwähnten Salzes feuchtes Silberoxyd im Ueberschuss zusetzte und so lange unter öfterem Umrühren digerirte, bis eine Probe des Filtrats eine Jodreaktion nicht mehr lieferte. Nach dem Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit blieb die Base als eine syrupdicke, helle Masse zurück. Dieselbe konnte nach abermaligem Erhitzen mit Jodmethyl in das ursprüngliche Lupanin-Methyljodid verwandelt werden. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisirten Körpers lag ebenfalls bei 248—249°.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2312 gr lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat

0,1378 gr AgJ = 32,56 % Jod.

Gefunden:

32,56 % Jod.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$ = 32,56 % J.

Hierdurch dürfte nunmehr der Beweis geliefert sein, dass das Lupanin in der That eine tertiäre Base ist.

Verhalten des Lupanins gegen rauchende Salzsäure.

Da gewisse Alkaloide durch concentrirte Salzsäure eine Spaltung in einfachere Körper, andere eine Zersetzung unter Austritt von Wasser oder Chlormethyl erleiden, so schien es von Interesse zu sein, auch mit dem Lupanin einen bezüglichen Versuch anzustellen.

Ich erhitzte daher zwei Gramm Lupanin mit starker Chlorwasserstoffsäure, in welche bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet war, im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang auf 150°.

Die Flüssigkeit hatte nach dem Erkalten wohl eine dunklere Färbung angenommen, liess jedoch sonst anscheinend keine Veränderung erkennen; beim Oeffnen des Rohres konnte weder Druck, noch ein Geruch nach Chlormethyl bemerkt werden. Es wurde daher das Gemisch im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und der Rückstand zunächst mit Aether, sodann, da von diesem nichts aufgenommen wurde, mit Essigäther ausgeschüttelt. Auch hier blieb nach dem Abdestilliren des Essigäthers kein Rückstand. Die saure Flüssigkeit wurde nun mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb ein hellgelbes Liquidum, welches dem ursprünglichen Alkaloid sehr

ähnlich sah. Zum Beweise, dass das Lupanin unter obigen Versuchsbedingungen wirklich unverändert geblieben war, stellte ich auf die oben beschriebene Art das aus Alkohol leicht krystallisirende Goldsalz dar. Schon die Krystallform liess darauf schliessen, dass ich es mit dem ursprünglichen Alkaloid zu thun hatte. Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag bei 198—199°. Bei 100° getrocknet verlor dasselbe kein Krystallwasser.

Die Goldbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2772 gr hinterliessen beim Glühen 0,0922 gr Au
= 33,26 % Au.

Gefunden: 33,26 % Au.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$
= 33,41 % Au.

Es hatte somit keine Veränderung des Lupanins durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei 150° stattgefunden. Da jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dass durch Erhitzen auf noch höhere Temperatur eine Spaltung vor sich gehe, so erhitzte ich auf die schon oben beschriebene Weise eine gleich grosse Menge Lupanin mit rauchender Salzsäure auf 200°. Auch hier war nach dreistündigem Erhitzen keine Veränderung eingetreten, denn es konnte nur aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether ein gelbes Liquidum gewonnen werden, dessen Goldsalz denselben Schmelzpunkt wie das Lupanin-Goldchlorid zeigte, und dessen Goldbestimmung folgende Zahlen ergab:

0,1712 gr verloren bei 100° getrocknet kein Krystallwasser und hinterliessen beim Glühen 0,0574 gr Au
= 33,52 % Au.

Gefunden: 33,52 % Au.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$

= 33,41 % Au.

Es war somit erwiesen, dass das Lupanin durch rauchende Salzsäure selbst beim Erhitzen auf 200° keine Veränderung erleidet.

Verhalten des Lupanins gegen concentrirte Kalilauge.

In ähnlicher Weise wie durch rauchende Salzsäure werden verschiedene Alkaloide auch durch concentrirte Kalilauge in einfachere Verbindungen zerlegt, wobei als Zersetzungsprodukte häufig Ammoniak und Aminbasen auftreten.

Um das Verhalten des Lupanins gegen Aetzkali zu prüfen, kochte ich zwei Gramm bromwasserstoffsaures Lupanin mit starker wässriger Kalilauge an einem Rückfluss-Kühler, welcher mit einem Will-Varrentrappschen Kugelapparat, in dem sich etwas Salzsäure befand, in Verbindung gebracht war, um eine eventuell sich bildende flüchtige Base aufzufangen. Nach vierstündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen, und die vorgelegte Salzsäure nach Zusatz von Platinchloridlösung eingedampft. Der geringe Rückstand zeigte sich in Aether-Alkohol vollkommen löslich, wodurch der Beweis geliefert war, dass sich eine flüchtige Base nicht gebildet hatte.

Es wurde nunmehr die im Kolben zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt, und letzterer der

Destillation unterworfen. Das hierbei verbleibende gelbe, honigartige Liquidum wurde in Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Goldchloridlösung versetzt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein gut krystallisirtes Salz ausgeschieden, dessen Schmelzpunkt bei 198—199° lag. Es war somit dem Anscheine nach das Lupanin unverändert geblieben, was auch durch die von dem Salz ausgeführte Goldbestimmung bestätigt wurde, denn es hinterliessen

0,1550 gr des krystallwasserfreien Salzes
0,0516 gr Au = 33,29 % Au.

Gefunden: 33,29 % Au.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$
= 33,41 % Au.

Nachdem hierdurch bewiesen war, dass das Lupanin durch Einwirkung von kochender wässriger Kalilauge keine Veränderung erleidet, lag es mir noch ob, zu untersuchen, in welcher Weise sich kochende alkoholische Kalilauge gegen Lupanin verhält.

Daher erhitzte ich wiederum einige Gramm bromwasserstoffsaures Salz, wie oben beschrieben, mit concentrirter alkoholischer Kalilauge. Jedoch auch hierbei konnte weder eine flüchtige Base bemerkt, noch eine Veränderung des Lupanins constatirt werden, denn der nach dem Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Aether erhaltene gelbe Syrup lieferte ein bei 198—199° schmelzendes krystallwasserfreies Golddoppelsalz, von dem 0,2812 nach dem Glühen 0,0934 gr Au = 33,27 % Au hinterliessen:

Gefunden: 33,27 % Au.

Berechnet für: $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$
$= 34{,}41\,\%$ Au.

Nach diesen Untersuchungen hatte somit weder durch kochende wässrige, noch alkoholische Kalilauge eine Einwirkung auf das Lupanin stattgefunden.

Zersetzung des Lupanins durch Natronkalk.

Der beim Erhitzen eines Lupaninsalzes auftretende starke pyridinartige, — nicht anisartige, Geruch, wie *Hagen* schreibt, — liess vermuthen, dass das Lupanin zu den Pyridinbasen in naher Beziehung stehen müsse, und versuchte ich daher, solche im isolirten Zustande darzustellen.

Zu diesem Zwecke mischte ich einige Gramm bromwasserstoffsaures Lupanin mit der mehrfachen Menge Natronkalk, und brachte dies Gemisch in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre. Die offene Seite derselben wurde nach dem Beschicken etwas ausgezogen und mit einer doppelt tubulirten Retorte, welche gut gekühlt wurde, diese mit einem *Liebig'schen* Kugelapparat, in dem sich etwas Salzsäure befand, und letzterer wiederum mit einem Bromwasser enthaltenden Reagensglase in Verbindung gebracht. Die Röhre wurde nun allmählich erhitzt, wobei sich bald eine lebhafte Gasentwicklung bemerken liess. Von dem Bromwasser wurde ein farbloses, mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas absorbirt, welches sich mit dem Brom zu einer in öligen Tröpfchen sich absetzenden Flüssigkeit verband. Leider war die hier erhaltene

Menge äusserst gering, so dass mir eine weitere Charakterisirung dieses brennbaren Gases zunächst nicht möglich war.

Nach beendigter Gasentwicklung wurde die Operation unterbrochen; es hatte sich in der Retorte ein klares, gelbes, öliges Liquidum abgeschieden, über dem sich eine kleine Menge einer wässrigen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit absonderte. Beim Oeffnen liess sich ein pyridinähnlicher Geruch erkennen; auch hatte die vorgelegte Salzsäure einen ähnlichen Geruch angenommen.

Um zunächst diese auf eine eventuell gebildete, leicht flüchtige Base zu untersuchen, dampfte ich die salzsaure Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss ein, und zog die zurückbleibende Salzmasse mit Aether-Alkohol aus. Den Rückstand löste ich in salzsäurehaltigem Wasser und stellte die Lösung über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen hatten sich schöne oktaedrische Krystalle ausgeschieden, welche sich schon durch ihre Krystallform als Ammonium-Platinchlorid kennzeichneten, was auch durch die von dem Salz ausgeführte Platinbestimmung bestätigt wurde, denn es hinterliessen

0,2176 gr nach dem Glühen 0,0944 gr Pt
= 43,84 % Pt.

Berechnet für: $(NH_4)_2\ PtCl_6$
= 43,85 % Pt.

Es hatte sich somit als leicht flüchtige Base Ammoniak gebildet.

Das in der Retorte befindliche ölige Liquidum wurde nun einer weiteren Untersuchung unterworfen. Dasselbe löste sich nur in geringer Menge in destillirtem Wasser auf, leicht dagegen in salzsäure-

haltigem. Zur Entfernung harziger Produkte wurde die salzsaure Lösung mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, wobei von diesem eine kleine Menge eines dunkeln Harzes aufgenommen wurde. Die ausgeschüttelte salzsaure Flüssigkeit wurde etwas eingedampft, mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt und über Schwefelsäure gestellt. Aus der concentrirten Lösung schieden sich nach längerer Zeit dunkelrothe, warzenförmige Krystalle ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren wieder in derselben Form erhalten wurden. Dieses Salz verlor bei 100° getrocknet nur Spuren von Wasser und schmolz bei 236—238°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2148 gr ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale

0,0748 gr H_2O = 3,81 % H

und 0,1940 gr CO_2 = 24,63 % C.

und hinterliessen

0,0662 gr Pt = 30,81 % Pt.

II. 0,1812 gr in gleicher Weise verbrannt, lieferten

0,0632 gr H_2O = 3,83 % H

0,1652 gr CO_2 = 24,86 % C

und hinterliessen

0,0554 gr Pt = 30,57 % Pt.

III. 0,2186 gr ergaben nach der *Dumas'schen* Stickstoffbestimmung bei 20° C und 744 Barometerstand

9,2 cc Stickstoff = 4,64 % N.

	Gefunden:		
	I.	II.	II.
H	3,81	3,83	—
C	24,63	24,86	—
Pt	30,81	30,57	—
N	—	—	4,64.

Aus den hier angeführten Daten muss ich schliessen, dass das von mir angewandte Salz kein einheitliches Produkt war, vielmehr als ein Gemenge eines Piccolin- und Lutidin-Platindoppelsalzes anzusehen ist.

Denn es würde verlangen: ein Piccolin-Platinchlorid der Formel $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$

H = 2,68 %
C = 24,18 %
Pt = 33,64 %
N = 4,70 %

ein Lutidin-Platinchlorid der Formel:

$(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$

H = 3,20 %
C = 26,94 %
Pt = 31,19 %
N = 4,49 %

Oxydation des Lupanins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Nachdem durch den oben beschriebenen Versuch das Lupanin als ein Pyridin-Abkömmling erkannt war, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob sich eine Spaltung des Lupanins durch Oxydation, vielleicht unter Bildung von Pyridincarbonsäuren, herbeiführen liesse.

Ungefähr 10 gr des reinen bromwasserstoffsauren Salzes wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit setzte ich so lange Kaliumpermanganatlösung zu, bis die violette Farbe einige Zeit bestehen blieb. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat fand eine ziemlich starke Entwicklung von Kohlensäure statt, wie ich durch Einleiten des sich entwickelnden Gases in Barytwasser nachweisen konnte. Am folgenden Tage filtrirte ich das Manganoxydhydrat ab und dampfte das schwach gelbliche Filtrat auf ein kleines Volum ein. Der theilweise krystallinische Rückstand, welcher eine schwach saure Reaktion zeigte, wurde zunächst auf Oxalsäure und Salpetersäure geprüft, und, nachdem die Abwesenheit derselben erwiesen war, zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Es blieb nach der Destillation desselben ein gelblich öliges Liquidum zurück, welches nach einigen Tagen zum grössten Theil in den krystallinischen Zustand übergegangen war. Um diesen Körper, welcher in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Aether etwas schwerer, in Petrolaether fast gar nicht löslich war, rein darzustellen, löste ich denselben in wenig Chloroform auf und schichtete mit Petrol-Aether.

Nach längerer Zeit, während welcher der Petrol-Aether theilweise verdunstet war, hatten sich derbe, wasserhelle Krystalle abgeschieden. Dieser Körper zeigte neutrale Reaktion und ging weder mit Gold- noch Platinchlorid Doppelverbindungen ein. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 147°. Die Analyse dieses bei 100° ge-

trockneten Körpers, bei welcher Temperatur derselbe nur Spuren von Feuchtigkeit verlor, ergab folgende Resultate:

I. 0,1732 gr lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und reduzirter Kupferspirale
0,1214 gr H_2O = 7,78 % H
und 0,4130 gr CO_2 = 65,03 % C.

II. 0,2102 ergaben in gleicher Weise verbrannt
0,1476 gr H_2O = 7,80 % H
und 0,5020 gr CO_2 = 65,13 % C.

III. 0,1830 gaben bei der Verbrennung
0,1304 gr H_2O = 7,91 % H
und 0,4356 gr CO_2 = 64,91 % C.

IV. 0,2236 gr lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas* bei 21° C und 746 Barometerstand 21 cc Stickstoff = 10,48 % N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
H	7,78	7,80	7,91	—
C	65,03	65,13	64,91	—
N	—	—	—	10,48.

Berechnet für: $C_{15} H_{20} N_2 O_3$
H = 7,24 %
C = 65,21 %
N = 10,14 %.

Den nach der Extraction mit Aether verbliebenen Rückstand machte ich nun stark sauer und schüttelte ihn nochmals mit Aether und, da von diesem nichts aufgenommen wurde, mit Essigaether aus. Nach Verdunstung des letzteren blieb ein gelbes Liquidum zurück, welches stark saure Reaktion besass, jedoch selbst nach längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Dieser saure Körper gab zum Unterschied von dem eben beschriebenen neutralen Körper mit Silbernitrat einen starken, grauweissen, schnell dunkel werdenden Niederschlag. Verschiedene von diesem Silbersalz ausgeführte Analysen gestatteten mir jedoch zunächst nicht, eine Formel für diese Säure festzustellen. Indem ich hier nur kurz bemerke, dass dieselbe eine stickstoffhaltige Säure ist, behalte ich mir weitere Mittheilungen hierüber vor.

Da bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine eventuell gebildete flüchtige Base sofort von der überschüssigen Schwefelsäure absorbirt sein, und sich somit als schwefelsaures Salz im letzten Rückstand befinden würde, so löste ich diesen in wenig Wasser und setzte der Lösung Kalkmilch zu; das Gemisch wurde der Destillation unterworfen, und die übergehende Flüssigkeit in etwas Salzsäure aufgefangen. Alsdann wurde das mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzte Destillat eingedampft und der Rückstand mit Aether-Alkohol ausgezogen. Die hierauf verbleibende geringe Salzmenge liess nach dem Umkrystallisiren durch ihre wohlausgebildete Octaëderform sich deutlich als Platinsalmiak erkennen. Im Schmelzröhrchen erhitzt hinterblieb, ohne zu schmelzen, eine lockere Kohle. Zu einer Platinbestimmung reichte die vorhandene Menge leider nicht aus.

Es hatte sich somit bei der Oxydation das Lupanin durch Kaliumpermanganat unter Entwickelung von Kohlensäure neben einer geringen Menge Ammoniak, ein neutraler Körper von der Formel $C_{15}H_{20}N_2O_3$ sowie eine stickstoffhaltige Säure gebildet.

Reduction des Lupanins mit Zinn und Salzsäure.

Es möge in Folgendem noch ein Versuch Erwähnung finden, durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Lupanin aus letzterem einen hydrirten Körper darzustellen.

Fünf Gramm Lupanin erwärmte ich acht Tage lang mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade; ich nahm an, dass nach dieser Zeit der nascirende Wasserstoff genügend lange auf das Alkaloid gewirkt habe. Alsdann filtrirte ich die erkaltete Flüssigkeit und leitete nach dem Verdünnen derselben mit Wasser Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die von dem Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, und der hierbei verbleibende Rückstand nach dem Uebersättigen mit conc. Kalilauge mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren desselben blieb ein gelbes Liquidum zurück, welches nur aus unverändertem Lupanin bestand, da das aus demselben dargestellte Goldsalz den gleichen Schmelzpunkt und Goldgehalt zeigte wie das Lupanin-Goldchlorid. Es war aber ferner nach dem Ausschütteln mit Aether in dem alkalischen Rückstand ein in öligen Tröpfchen sich abscheidender Körper geblieben, den ich durch verschiedene Lösungsmittel, wie Aether, Petrolaether, Essigaether und Chloroform nicht zu isoliren vermochte. Da derselbe scheinbar nur in Alkohol sowie in Wasser löslich war, so versetzte ich die alkalische Flüssigkeit zunächst mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, und dampfte zur Trockne ein. Den Rückstand zog ich dann mit absolutem Alkohol aus und versetzte die Lösung mit Baryt-

wasser bis zur schwach alkalischen Reaktion. Nachdem ich diese Flüssigkeit zur Trockne eingedampft hatte, zog ich die zurückbleibende Masse mit absolutem Alkohol aus und löste den nach der Destillation des Alkohols erhaltenen Syrup nochmals in Chloroform. Nach Verdunstung des letzteren schieden sich nach einiger Zeit aus dem dickflüssigen Rückstand Krystalle aus. Um selbige in reiner Form zu erhalten, löste ich sie in wenig Chloroform und überschichtete mit Aether, worauf sich schon nach kurzer Zeit fast rein weisse, nadelförmige Krystalle ausschieden, deren Schmelzpunkt bei 120—121° lag. Beim Trocknen schmolzen dieselben schon bei 90° zusammen, so dass ich die folgenden Analysen mit dem lufttrocknen Körper ausführen musste.

I. 0,1578 lieferten bei der Verbrennung
0,1282 gr H_2O = 9,02 % H
und 0,3208 gr CO_2 = 55,44 % C.

II. 0,1970 gr lieferten nach *Dumas* 0,16° C 743 Barometerstand 15,3 cc N = 8,84 % N.

Diese Werthe entsprechen dem chlorwasserstoffsauren Lupanin der Formel:

$$C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O.$$

Berechnet:

C = 56,16 %
H = 9,04 %
N = 8,73 %.

Gefunden:

	I.	II.
C	55,44	—
H	9,02	—
N	—	8,84.

Eine Chlorbestimmung konnte leider wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden.

Obgleich obige Analysen zunächst nicht die Bildung einer hydrirten Base beweisen, muss ich doch eine Veränderung des Alkaloids in diesem oder ähnlichen Sinne annehmen, da die in der alkalischen Flüssigkeit befindlichen öligen Tröpfchen, welche von Aether nicht aufgenommen wurden, jedenfalls kein unverändertes Lupanin sind.

Zusammenstellung der wichtigsten Resultate dieser Arbeit.

a. Lobelin.

1. In dem Kraute sowohl wie im Samen von Lobelia inflata ist nur ein nicht krystallisirendes Alkaloid Lobelin enthalten.

2. Das Lobelin ist ein sauerstoffhaltiges Alkaloid, welchem die empyrische Formel $C_{18}H_{23}NO_2$ zukommt, und welches als eine einsäurige Base anzusehen ist.

3. Das im Kraute und im Samen vorkommende Alkaloid besitzt die gleiche empyrische Formel; die Identität beider Basen muss jedoch zunächst dahin gestellt bleiben.

4. Lobelin ist nicht unzersetzt flüchtig.

5. Der früher mit dem Namen Inflatin belegte Körper ist Phytosterin.

6. In dem Kraute von Lobelia inflata ist Cholin und Betain nicht vorhanden.

b. Lupanin.

7. Das Alkaloid Lupanin ist ein wasserhelles, zähflüssiges Liquidum und besitzt die empyrische Formel $C_{15}H_{25}N_2O$.

8. Das Lupanin erleidet beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure keine Veränderung.

9. Ebensowenig wird Lupanin durch concentrirte wässerige oder alkoholische Kalilauge zersetzt.

10. Beim Erhitzen des Lupanins mit Natronkalk findet eine Zersetzung in der Weise statt, dass sich ein brennbares Gas, ferner Ammoniak, sowie Homologe des Pyridins bilden.

11. Bei der Oxydation des Lupanins mittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure ein neutraler Körper von der Formel $C_{15}H_{20}N_2O_3$, ferner eine stickstoffhaltige Säure und Ammoniak.

12. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure scheint ein hydrirter Körper gebildet zu werden.

Vorliegende Arbeit wurde im hiesigen chemisch-pharmaceutischen Institut ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. Schmidt

spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für das grosse Interesse, welches derselbe stets meinen Arbeiten entgegenzubringen die Freundlichkeit hatte.

Marburg a. d. L., Februar 1891.